

レーザー励起反応場でのナノ構造創成

中村 貴宏¹⁾ 佐藤 俊一²⁾

1. はじめに

1960年に Maiman がルビー結晶において最初のレーザー動作を報告してから、半世紀以上が過ぎた。現在、レーザーは、光通信、光情報記録(CD, DVD など)、医療、基礎科学などの広範な領域での応用が進んでいる。材料科学においても、レーザー切断や溶接に始まり、レーザーアブレーションによる薄膜作製、レーザー顕微鏡による表面計測、ラマン分光などへの応用研究が進展しており、多くの研究現場で必須の道具として利用されている。

レーザー装置開発も日進月歩であり、出力や波長域などの著しい拡大や、操作性の改善による実用性の目覚ましい向上が図られている。これらの先端的なレーザー技術は、新しい応用技術開発にとって大変魅力的であり、積極的に取り入れることによって、従来は不可能であったような新規な研究が可能となる場合も少なくない。

著者らは、レーザーの特徴のひとつである短パルスおよび集光特性に起因して生み出される極めて高い光強度に着目し、これによって創成される非線形・非平衡な場を新しい物質反応場として捉え、適用例のひとつとしてナノ粒子作製を行ってきた。その結果、還元剤を全く必要としない貴金属ナノ微粒子の作製法を開拓した。さらに、作製した合金微粒子が組成制御可能であることや、バルクでは相分離する系でも固溶体ナノ粒子が作製されることも見出した。

本稿では、近年のレーザー技術の進展によって利用可能となったフェムト秒レーザーパルスによって生成される高強度レーザー場の実現と、これを励起反応場として利用する新しいナノ粒子作製法の概要について解説する。

2. 高強度レーザー場による励起反応場

レーザー光は通常の光に比べて干渉性が格段に優れており、その結果として、様々な目覚ましい優れた特徴を有している。我々が着目したのは、短パルス特性と集光特性である。

(1) 短パルス特性

モードロックと呼ばれる技術を用いると、多数の光波を、位相を揃えて重ね合わせることによって、レーザー光を短いパルス状とすることができる。レーザー光のパルス幅は、レーザー光のスペクトル幅にほぼ反比例するため、スペクトル幅の広い半導体レーザーや固体レーザーがよく利用されている。中でも、チタンサファイアレーザーは、近赤外域の波長領域でフェムト秒(10^{-15} 秒)領域の極めて短い光パルスの発生が可能であり、物質内の電子緩和などの超高速現象の計測や高次高調波による短波長光源の拡張などに利用されている。レーザー発振器から出力された時の光パルスのエネルギーは小さく(10ナノジュール程度)、そのままでは物質との反応場として利用することは難しいが、増幅によってミリジュールまたは、それ以上の程度の十分なエネルギーを得ることができる。

(2) 集光特性

レーザー光は回折限界まで小さく絞ることができる。集光された光ビームのスポット径は、おおよそ $0.5\lambda/NA$ で表される。ここで、 λ は光の波長、NA は集光に使用するレンズの開口数である。開口数が0.5程度のレンズは比較的容易に使用できるので、この場合、光のスポット径は波長と同程度になり、近赤外域の光であれば約1ミクロンとなる。

(3) レーザー励起反応場

最近では、パルス幅が100 fs、1パルス当たりのエネルギーが数 mJ のレーザー装置が市販されており、レーザー工学の熟練者でなくとも容易に取り扱えるようになっている。このようなレーザーパルスは波長程度まで絞るとして、例えばエネルギーが1 mJ、光スポット面積が $1\mu\text{m}^2$ の場合、計算では 10^{18} W/cm^2 の強度(約 $3\times 10^{12}\text{ V/m}$ の光の電場に相当)が得られることになる。この値は、水素原子内の電子と陽子間に加わるクーロン電場の値 $5\times 10^{11}\text{ V/m}$ よりも大きいため、物質を構成する原子や分子中の電子の多くが原子核から

* 東北大学多元物質科学研究所; 1)助教 2)教授(〒980-8577 仙台市青葉区片平2-1-1)
Fabrication of Nano-scale Particles in a Laser-driven Reaction Field; Takahiro Nakamura and Shunichi Sato (Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Sendai)
Keywords: laser, femto-second, noble metal, nano-particle, solid solution, alloy
2014年6月16日受理[doi:10.2320/materia.53.533]

の束縛を離れて自由電子となり、さらに光の磁場によるローレンツ力も加わって大きな運動エネルギーを持ち、周囲の原子と強い相互作用を引き起こすと考えられる。実際にこれほどの高強度な場を実験室内で実現するためには解決すべき課題が残っているものの、光強度がこれよりも小さい場合でも、原子や分子のポテンシャルが光の電場によって歪められ、トンネリングによって電子が外部へ飛び出すトンネルイオン化の発生確率が高くなる。あるいは、複数の光子を同時に吸収する多光子吸収や、不純物などの吸収によって発生する電子を起点とするカスケードな電子衝突によるなだれイオン化によって、強い光の吸収が生じることが期待される。これらの作用は、光パルスの持続時間内で局所的に生じるものであり、必然的に、高度な非平衡状態にあり、同時に強い非線形過程を伴うと予測される。

こういった高強度場においては、真空中の単独原子や分子を対象とした物理化学的研究が精力的に行われているものの、材料科学の立場からすると、原子や分子の密度が高い状態である、液体ないし固体での効果を探ることは大変興味深いと言える。しかしながら、フェムト秒レーザーパルスが作り出す高強度レーザー場を材料科学に展開している例はほとんど見当たらない。

図1はパルスレーザーによって液体または固体中に生成される高強度レーザー場と、それによって生じると予測される励起反応場の模式図である。フェムト秒レーザーパルスが液体または固体中で集光される。多光子吸収やなだれイオン化によって原子や分子中の電子が光エネルギーを吸収して飛び出し、高温高密度プラズマを形成すると同時に、多くの分子が光分解される。

(4) 新しい反応場の創成

試料としてベンゼン液体を用いた場合、焦点付近ではプラズマ発光に起因する明るい輝点が観測される。また、同時に小さな多数の気泡の発生が確認される。これらを収集してガスクロマトグラフィーで分析すると、メタン、エタン、プロパンやブタンが同定される。この事実は、高強度レーザー場において、ベンゼン分子が分解して他の分子に変換されたことを意味している。同様に水溶液に対しても気泡の発生が確認され、この場合、気体成分は水素と酸素であると確認されている。パルス幅がナノ秒程度であるパルスレーザー光を同様に液体に照射した場合も、気泡の発生は確認できるが、その発生量は極めて低く、フェムト秒レーザーパルス照射によ

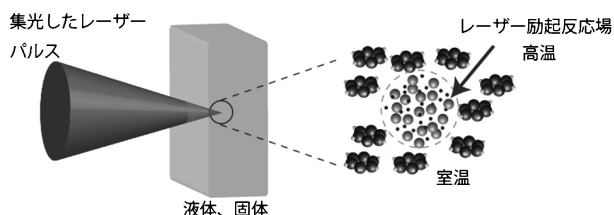


図1 レーザー励起反応場の模式図。

って初めて顕著な気泡発生が観察される。

これらの気体発生は化学反応過程の最終結果であり、それに至る過程では、高温高密度プラズマを含んだ大変複雑な反応が、ナノ秒あるいはそれ以下の極めて短い時間で進行する非平衡状態となっていることが推定される。レーザー光が照射されていない周囲は常温常圧のままであるので、プラズマ部分とは大きな温度、圧力差が生じていると考えられる。プラズマ温度は 10^4 K 以上、その存在時間はナノ秒程度と仮定すれば、冷却速度は 10^{13} K/s となり、極めて高速な冷却過程が生じることになる。金属ガラス製作における冷却速度は 10^3 – 10^7 K/s であることと比較しても、この過程はまさしく新しい反応プロセスであり、地球内部や宇宙空間でしか見出されないような新規な物質を地球上で作り出すための、十分な能力を秘めているものと期待できる。

3. ナノ微粒子の作製

(1) 貴金属ナノ粒子の作製

今日では、様々な方法でナノ粒子が作製されている。本稿で取り上げる貴金属ナノ粒子に関しては、ほとんどの場合、貴金属イオンを含む水溶液に還元剤を加えることによって、貴金属イオンを中性原子に還元して微粒子が作製される。薬品の濃度や pH などの条件を変えることによって、微粒子の形状やサイズ、その分布などを制御することが可能であるが、使用した還元剤は不純物となり、除去が必要となる場合が多い。

これに対して我々は、レーザー励起反応場を利用すると、還元剤を全く使用せずに貴金属ナノ粒子が作製できることを見出した⁽¹⁾。実験では、液相還元法でよく使用される塩化金酸水溶液を石英ガラスセルに入れ、フェムト秒パルスレーザーを集光、照射した。レーザーパルスのエネルギーは約 6 mJ、繰返し周波数が 10 Hz、波長が 780 nm である。集光に使用したレンズは、焦点距離が 8 mm で開口数が 0.5 である。前述のように、焦点付近では明るい輝点と、その周囲で気泡の発生が観測される。レーザー照射を続けると、無色透明であった水溶液が次第に赤紫色に変わっていくのが肉眼で容易に観測される。溶液の色の変化は、生成した金微粒子の局在表面プラズモン吸収によるものであり、事実、溶液の吸収スペクトルには約 520 nm に強いピークが観測されている。透過電子顕微鏡観察によって、作製された微粒子はほぼ球形であり、その粒径は数ナノメートルから10ナノメートルまで分布している。

塩化金酸水溶液中に、分散剤として知られているポリビニルピロリドン(PVP)を加えてレーザー照射すると、微粒子の粒径分布は小さくなるとともに、ほとんどの粒子が 5 nm 以下となる。高分解能透過電子顕微鏡観察によると、粒径が 2 nm と小さな金微粒子は単結晶、より大きな微粒子は多結晶であることがわかっている。

本方法では還元剤を使用していないにも拘らず、金属イオンが還元され粒子を形成するプロセスの詳細は不明である

が、前述のように、レーザー励起反応場では、光強度が極めて強い場合水分子が光分解し、最終的には水素と酸素ガスの生成が確認される。これに至る過程では、還元力の強い水と電子や水素ラジカルが発生し、還元剤としての役割を果たしているものと考えている。これらの活性種の水中での寿命は短いため、還元反応も非平衡状態下で進行していると推測できる。

なお、試料として他の貴金属イオン水溶液を用いた場合、例えば白金⁽²⁾や銀⁽³⁾でも、同様にナノ粒子の作製が確認されている。

(2) 合金ナノ粒子の作製

本方法においては試料が液体であるので、異なる種類の溶液を混合しても、同様の照射実験を行うことができ、その場合は複数の元素からなる合金微粒子の作製が期待できる。この発想に基づいて、金イオンおよび銀イオンの混合水溶液に対する照射実験を行い、金と銀の合金微粒子の作製に成功している⁽⁴⁾。金と銀の格子定数は極めて近いので、X線回折パターンから合金であると確認することは容易ではないが、両者は可視域の異なる波長において強い局在表面プラズモンに起因する吸収ピークを示すので、これを合金化の指標とすることができる。純粋な銀微粒子の吸収ピークは約400 nmにあることと、金-銀合金は全率固溶であることから、合金微粒子の吸収ピークは組成比に応じて400 nmと530 nmの間に単一の吸収ピークを示すことが予測される。

図2(a)はモル比の異なる金イオンと銀イオンの混合溶液に、レーザー光を照射して作製したナノ微粒子のコロイド溶液の写真である。左端は金イオンと銀イオンのモル比が9:1の水溶液の場合で、右に行くに従って金イオンのモル比が順次減っている。図から明らかなように、混合溶液のモル比と共にコロイド溶液の色が赤から黄色に変化しており、組成比の異なる金-銀合金であることを裏付ける根拠のひとつとなっている。

これらの試料の吸収スペクトルを図2(b)にまとめて示す。銀イオンだけの水溶液から作製した試料の吸収スペクトルは、400 nm付近に大きなピークを持っていることがわかる。金イオンのモル比が大きくなるにつれ、次第に吸収ピーク波長が長波長側にシフトしており、微粒子中の金の割合が大きくなっていることが推測できる。ピーク波長と試料水溶液中の金イオンのモル比の関係を図2(c)に示す。両者はほぼ比例関係にあり、試料水溶液中のイオンモル比が微粒子中のそれとほぼ一致していることがわかる。なお、水溶液だけではなく溶媒として各種有機化合物液体を用いることで、これらの粒子を有機溶媒中で作製することも可能である(図3)⁽⁵⁾。

(3) 固溶合金ナノ粒子の作製

金-銀合金はバルクでも固溶体であるので、ナノ粒子において観測される上記の実験結果は驚くようなものではない。しかし、一般に貴金属元素同士の合金は、バルクでは相分離することが多い。金と白金の場合も同様で、従来報告されて

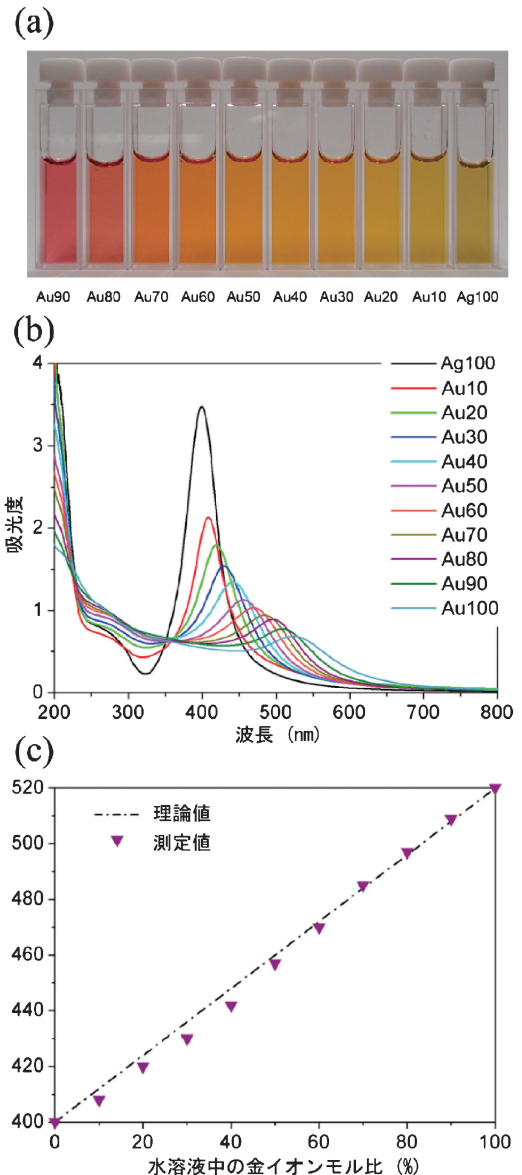


図2 (a)レーザー励起反応場によって作製された金-銀合金ナノ粒子コロイド溶液の様子。左から右にかけて、レーザー照射した金イオン銀イオン混合溶液中の金イオンのモル比が小さくなっていく。(b)ナノ粒子コロイドの吸収スペクトル。(c)吸収ピーク波長と試料溶液中の金イオンのモル比との関係。

いる金-白金微粒子も相分離している場合がほとんどである。ところが、レーザー励起反応場を用いて金-白金2元系合金ナノ微粒子を作製すると、ナノ微粒子は固溶体であることが見出された⁽⁶⁾⁽⁷⁾。作製したナノ粒子のX線回折パターンは、純粋な金および白金の回折ピークの間には単一のピークを示し、そのピーク位置は溶液中のイオン濃度に比例してシフトすることから、ナノ粒子が全率固溶であることが強く示唆されている。

固溶ナノ粒子が作製される理由は、現時点では明らかではないが、我々はレーザー励起反応場が強い非平衡プロセスで

